

⑤

Int. Cl. 2:

C 09 D 3-82

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 29 772 A1

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 24 29 772

Aktenzeichen: P 24 29 772.1-43

Anmeldetag: 21. 6. 74

Offenlegungstag: 23. 1. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

23. 6. 73 Großbritannien 29934-73

⑤④

Bezeichnung: Oberflächenbeschichtung

⑥①

Zusatz zu: P 22 10 380.6

⑦①

Anmelder: Dow Corning Ltd., London

⑦④

Vertreter: Seiler, H., Dipl.-Ing.; Pfenning, J., Dipl.-Ing.; Meinig, K.-H., Dipl.-Phys.;  
Maas, I., Dipl.-Chem. Dr.; Spott, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Lemke, J.-M., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin,  
8000 München u. 8900 Augsburg

⑦⑦

Erfinder: Chandra, Grish; Rowland, Colin Mostyn;  
Glamorgan, Wales (Großbritannien)

DT 24 29 772 A1

2429772

PATENTANWÄLTE  
DR. I. MAAS  
DR. G. SPOTT  
8000 MÜNCHEN 40  
SCHLEISSHEIMERSTR. 299  
TEL. 3592201/205

MS-P 323

Dow Corning Limited, 12 Whitehall, London, England

Oberflächenbeschichtung

(Zusatz zu P 22 10 380.6)

Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von nichthaftenden Organopolysiloxanbeschichtungen auf Oberflächen beschrieben. Die Organosiloxanmasse ist praktisch lösungsmittelfrei, hat eine Viskosität von nicht über 4000 cS bei 25 °C und besteht aus (1) einem Polydiorganosiloxan mit siliciumgebundenen Vinylresten, (2) einem Organohydrogenpolysiloxan und (3) einem Katalysator der Formeln



oder



worin X für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht und R jeweils Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl oder  $\text{R}'_3\text{SiQ-}$  bedeutet, wobei Q einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet und R' für Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl oder  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  steht. Die Masse wird nach dem Aufbringen gehärtet.

409884/1301

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren sowie eine Masse zur Erzeugung von nichthaftenden Beschichtungen, und sie ist auf eine Verbesserung oder Modifikation des in DT-OS 2 210 380 beschriebenen Verfahrens gerichtet.

In dieser DT-OS wird ein Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche beschrieben, das darin besteht, daß man mit einer Masse beschichtet, die eine Viskosität von nicht mehr als 4000 cS bei 25 °C aufweist und aus (1) einem Polydiorganosiloxan mit einer Viskosität von 50 bis 4000 cS bei 25 °C, worin 0,1 bis 5 % der gesamten siliciumgebundenen Reste Vinylreste und wenigstens 80 % der übrigen siliciumgebundenen Reste Methylreste sind, (2) einem Organopolysiloxan mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen und Methyl-, Äthyl- oder Phenylresten als siliciumgebundenen organischen Resten, das durchschnittlich wenigstens drei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül enthält, und (3) einem Katalysator für die Addition von  $\text{=SiH-}$ Gruppen an  $\text{=Si-Vinyl}$ gruppen besteht, wobei das Verhältnis aus den siliciumgebundenen Wasserstoffatomen in Komponente (2) zu den siliciumgebundenen Vinylresten in Komponente (1) wenigstens 0,5:1 beträgt, worauf man die aufgetragene Masse härtet.

Als Katalysatoren (3) werden dabei Platinverbindungen oder Platinkomplexe bevorzugt. Die Platinverbindungen oder Platinkomplexe haben jedoch den Nachteil, daß Beschichtungsmassen, die sie enthalten, nach dem Vermischen der wesentlichen Bestandteile nur über eine begrenzte Badbeständigkeit verfügen. Die Badbeständigkeit der Massen läßt sich zwar durch Einarbeiten einer die Wirksamkeit des Platinkatalysators hemmenden Substanz erhöhen, doch wird hierdurch dann die Härtungsgeschwindigkeit der Masse erniedrigt.

besteht, worin X jeweils Halogen bedeutet und R jeweils für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaryl mit jeweils 1 bis einschließlich 8 Kohlenstoffatomen oder für  $R'_3SiQ-$  steht, wobei Q einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis einschließlich 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und R' für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaryl mit jeweils 1 bis einschließlich 8 Kohlenstoffatomen oder  $(CH_3)_3Si-$  steht, wobei nicht mehr als ein Substituent R' pro Molekül  $(CH_3)_3Si-$  bedeutet, und wobei das Verhältnis von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen in Komponente (2) zu siliciumgebundenen Vinylresten in Komponente (1) wenigstens 0,5:1 beträgt.

Als Komponente (1) der erfindungsgemäß verwendeten Massen werden Polydiorganosiloxane mit einer Viskosität im Bereich von 50 bis 4000 cS, und vorzugsweise 100 bis 700 cS bei 25 °C angewandt. Die Polydiorganosiloxane weisen vorzugsweise 1,95 bis 2,01 organische Reste pro Siliciumatom auf. 0,1 bis 15 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 % der Gesamtzahl an organischen Resten im Polydiorganosiloxan sind Vinylreste, wobei zumindest zwei Vinylreste pro Molekül vorhanden sind, und wenigstens 80 % der übrigen siliciumgebundenen Reste sind Methylreste. Alle sonstigen Reste in dem Polydiorganosiloxan können beliebige von aliphatisch ungesättigten Bindungen freie organische Reste sein, sofern sie die katalytische Aktivität der Komponente (3) der erfindungsgemäß verwendeten Massen nicht nachteilig beeinflussen oder die SiH/Si-Vinyl-Additionsreaktion nicht sterisch hindern. Die sonstigen Reste können daher beispielsweise einwertige Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoffreste sein, die frei sind von aliphatischer Ungesättigtheit, beispielsweise Alkyl- oder Cycloalkylreste, wie Äthyl, Propyl, Decyl, Tetradecyl, Eicosyl oder Cyclohexyl, Arylreste, wie Phenyl oder Naphthyl, oder Halogenalkyl- oder Halogenarylreste, wie Bromphenyl oder 3,3,3-Trifluorpropyl. Die Polydiorganosiloxane (1) können gewünschtenfalls mit Triorganosiloxyeinheiten endblockiert sein, beispielsweise durch Trimethylsiloxan-, Dimethylvinylsiloxan-, Phenyldimethylsiloxan-

Die Komponenten (1) und (2) liegen in der Masse in solchen Mengenverhältnissen vor, daß wenigstens 0,5 siliciumgebundene Wasserstoffatome auf jeden siliciumgebundenen Vinylrest kommen. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen in Komponente (2) zu Vinylresten in Komponente (1) von 1:1 bis 3:1. Eine bevorzugte Masse für die erfindungsgemäßen Zwecke besteht aus etwa 90 bis 98 Teilen eines Copolymers aus Dimethylsiloxaneinheiten und Methylvinylsiloxaneinheiten mit einer Viskosität von 300 bis 700 cS bei 25 °C, 7 bis 10 Teilen eines trimethylsilylendblockierten Methylhydrogenpolysiloxans und einem Rhodiumkatalysator.

Der Katalysator (3) der erfindungsgemäßen Massen ist ein schwefelhaltiger Rhodiumkomplex der Formel (I) oder ein Rhodiumcarbonylkomplex der Formel (II). Gewünschtenfalls kann der Katalysator (3) aus beiden Komplexarten bestehen. In den allgemeinen Formeln (I) und (II) bedeutet X jeweils Halogen und steht vorzugsweise für Chlor. Die Substituenten R der Formel (I) können bei einem vorgegebenen Komplex gleich oder verschieden sein und aus Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaryl mit 1 bis einschließlich 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Äthyl, n-Butyl, Hexyl, Phenyl, TolyI oder Benzyl, bestehen. Die Substituenten R können ferner für  $R'_3SiQ-$  stehen, worin Q einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis einschließlich 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, wie  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$  und  $-CH_2CHCH_3CH_2-$ , und die Substituenten R' können jeweils für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaryl der oben für den Substituenten R angegebenen Art stehen, oder der Substituent R' kann auch Trimethylsilyl bedeuten.

Die schwefelhaltigen Komplexe der allgemeinen Formel (I), bei denen die Substituenten R kein Silicium enthalten, sind bekannte Substanzen. Sie lassen sich beispielsweise nach der in J. Chem. Soc., (A), (1971), 899 beschriebenen Arbeits-

Träger, wie Methanol, Äthanol oder Toluol, zugibt. Die Menge des für diesen Zweck oder einen sonstigen Zweck in die Masse eingebrachten flüchtigen flüssigen Trägers sollte jedoch nicht über etwa 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, hinausgehen, wenn man die Vorteile des Einsatzes einer praktisch lösungsmittelfreien Masse beibehalten möchte.

Die Masse aus den Komponenten (1), (2) und (3) soll eine Viskosität von nicht mehr als 4000 cS bei 25 °C aufweisen. Bevorzugt wird eine Viskosität der Masse im Bereich von 100 bis 500 cS bei 25 °C.

Die erfindungsgemäßen Massen können zur Ausbildung eines Trennüberzugs auf eine große Anzahl biegsamer Träger aufgebracht werden, beispielsweise auf Aluminium, Melinex oder Polyäthylen. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Massen für die Behandlung verschiedener Arten von Papier, z.B. Kraftpapier, Glassin und pflanzliches Pergament.

Die erfindungsgemäßen Massen können auf den Träger mit jeder geeigneten Methode aufgebracht werden, z.B. durch Tauchbeschichtung, Rakelauftrag oder Auftrag mit einer gravierten oder vollen Walze. Die Menge an auf die Oberfläche aufgetragener Masse ist nicht kritisch, und sie läßt sich innerhalb breiter Grenzen variieren. Für die meisten Zwecke werden die Beschichtungsbedingungen so eingestellt, daß etwa 0,2 bis 4,0 g Masse pro qm Oberfläche aufgenommen werden.

Nach dem Auftrag wird die Polydioxanmasse gehärtet, was vorzugsweise durch Anwendung von Wärme erfolgt. Die Härtingsbedingungen hängen in einem gewissen Ausmaß von dem jeweils verwendeten Katalysator, der davon eingesetzten Menge sowie der Art des Trägers ab. Im allgemeinen führt eine Katalysatormenge von bis zu etwa 20 ppm Rhodium, bezogen auf die Masse,

des gleichen vinylhaltigen Polysiloxans, 0,1 Teile Methyläthylketoxim und soviel eines chloroplatinsäurehaltigen Katalysators, daß man 20 Teile Platin je ppm der Gesamtmasse in den beiden Gemischen erhält. Die Gemische läßt man 30 Minuten stehen, worauf man sie unter kräftigem Rühren vereinigt.

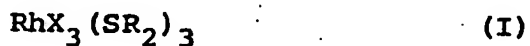
15 Minuten nach ihrer Herstellung werden die katalysierten Massen zur Beschichtung von Kraftpapieren bestimmter Größe verwendet, wozu man eine Glaswalze mit einer Kautschukunterlage verwendet. Dieses Auftragverfahren führt zu einer Siloxanaufnahme von etwa 5 g pro qm Papier. Die Proben werden dann auf 120 oder 140 °C erhitzt, und die Härtingszeit bei diesen Temperaturen wird bestimmt, indem man mit dem Zeigefinger auf dem Überzug reibt. Die Härtingszeit wird als die Minimalzeit ermittelt, die erforderlich ist, bis der Überzug einen nicht mehr schmierenden Zustand erreicht hat. Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen.

Katalysatorlösung	Härtingszeit (sec.)	
	140 °C	120 °C
A	20	40
B	10 - 15	30
C	> 60	-
D	10	45
E	20	45
F	10(a)	25
G	15	25
Platinkatalysator	20	keine Härting

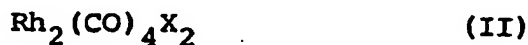
(a) Das Überzugsbad geliert in weniger als 6 Stunden

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Beschichten einer Oberfläche durch Auftragen einer Organosiloxanmasse mit einer Viskosität von nicht mehr als 4000 cS bei 25 °C aus (1) einem Polydiorganosiloxan mit siliciumgebundenen Vinylresten im Molekül, (2) einem Organohydrogenpolysiloxan und (3) einem Katalysator für die Addition von  $\text{=SiH}$ -Gruppen an siliciumgebundene Vinylreste auf die Oberfläche und anschließende Härtung der Masse, dadurch gekennzeichnet, daß das Polydiorganosiloxan (1) eine Viskosität von 50 bis 4000 cS bei 25 °C hat, wobei 0,1 bis 15 % der gesamten siliciumgebundenen Reste Vinylreste sind und zumindest zwei Vinylreste pro Molekül vorliegen, und ferner wenigstens 80 % der übrigen siliciumgebundenen Reste Methylreste darstellen, das Organohydrogenpolysiloxan (2) über siliciumgebundene Wasserstoffatome und siliciumgebundene organische Reste aus der Gruppe Methyl, Äthyl oder Phenyl verfügt, wobei im Molekül im Mittel zumindest drei siliciumgebundene Wasserstoffatome und nicht mehr als 20 Molprozent copolymere Diorganosiloxaneinheiten vorliegen, und der Katalysator (3) aus einem oder mehreren Rhodiumkomplexen der Formel



oder



besteht, worin die Substituenten X jeweils Halogen bedeuten und die Substituenten R jeweils für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkaryl mit je 1 bis einschließlich 8 Kohlenstoffatomen oder für  $\text{R}'_3\text{SiQ-}$  stehen, wobei Q ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis einschließlich 6 Kohlenstoff-



STN Karlsruhe

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

ACCESSION NUMBER: 1975-01986W [02] WPIDS

TITLE: Non-stick coating compsn. esp. for paper - contg. vinyl  
contg. polydiorganosiloxane, hydrogeno-polysiloxane, and  
rhodium catalyst.

DERWENT CLASS: A26 A82 G02 P42

PATENT ASSIGNEE(S): (DOWO) DOW CORNING LTD

COUNTRY COUNT: 8

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
BE 816678	A	19741223	(197502)*				
NL 7408045	A	19741230	(197503)				
DE 2429772	A	19750123	(197505)				<--
FR 2234049	A	19750221	(197514)				
JP 50126721	A	19751006	(197549)				
US 3928629	A	19751223	(197601)				
US 3960810	A	19760601	(197624)				
GB 1476314	A	19770610	(197723)				
DE 2462630	A	19771222	(197801)				
CA 1026485	A	19780214	(197809)				
DE 2429772	B	19780323	(197813)				<--
NL 168253	B	19811016	(198145)				
JP 61000395	B	19860108	(198605)				

PRIORITY APPLN. INFO: GB 1971-5921 19710303; GB 1973-29934  
19730623

INT. PATENT CLASSIF.: B05D003-02; B05D005-08; C08G077-04; C08L083-10;  
C09D003-82; C09J007-02; C09K000-00

BASIC ABSTRACT:

BE 816678 A UPAB: 19930831

Coating compsn. with a viscosity <4000 cSt at 25 degrees C for prepn. of  
non-stick surfaces, esp. on paper, consists of (I) a polydiorganosiloxane  
contg. vinyl-gps., (II) a hydrogeno-organopolysiloxane, and (III) a  
rhodium catalyst of formula  $Rh_3(Sr_2)_3$  or  $Rh_2(CO)_4X_4$  (where X is halogen; R  
is (ar)alkyl, (alk)aryl or  $R_3SiQ$ ; Q is aliphatic hydrocarbyl; and R' is  
(ar)alkyl, (alk)aryl or  $(CH_3)_3Si$ , is not >1 R' being  $(CH_3)_3Si$ ). Prod has  
a long storage life in absence of inhibitors, and good curing  
characteristics.

FILE SEGMENT: CPI GMPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A06-A00E1; A08-D; A12-B03A; G02-A05